

SELF-CURING BINDER COMPOSITION FOR CASTING MOLD

Patent Number: JP60261639
Publication date: 1985-12-24
Inventor(s): OOTSUKA SHINJIROU; others: 03
Applicant(s):: DAINIPPON INK KAGAKU KOGYO KK
Requested Patent: JP60261639
Application Number: JP19840115597 19840607
Priority Number(s):
IPC Classification: B22C1/22 ; C08G8/08
EC Classification:
Equivalents: JP1048103B, JP1564020C

Abstract

PURPOSE: To provide the titled compsn. having non-volatile matter and viscosity in an adequate range, improved strength and low odorousness by incorporating the initial condensate of a bis-phenol F-modified acid-curing resin obtd. by the reaction of phenol and formaldehyde into the compsn.

CONSTITUTION: Phenol and aldehyde are mixed at 1:1.15-1.65 molar ratio and are brought into reaction with each other with an alkali metal and alkaline earth metal compd. as a catalyst. The initial condensate of the bisphenol F modified acid-curing type phenol aldehyde resin is formed by using bisphenol F at 3-15wt% by the weight of the initial condensate of the formed resin obtd. in the above-mentioned way. This condensate has 55-85% non-volatile matter and 150 centipoise viscosity at 25 deg.C. Such initial condensate is used as an essential component and an acidic curing agent, etc. are added thereto to prepare the self-curing binder compsn. for a casting mold. The compsn. has well balanced strength and low odorousness.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60-261639

⑬ Int. Cl. 4

B 22 C 1/22
C 08 G 8/08

識別記号

庁内整理番号
B-6689-4E
6946-4J

⑭ 公開 昭和60年(1985)12月24日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 鋳物鋳型用自硬性結合剤組成物

⑯ 特 願 昭59-115597

⑰ 出 願 昭59(1984)6月7日

⑱ 発 明 者 大 塚 新 次 郎 千葉市萩台町641-5
 ⑱ 発 明 者 秋 葉 正 人 茂原市早野671
 ⑱ 発 明 者 国 友 秀 夫 千葉市稲毛海岸3-3-11-305
 ⑱ 発 明 者 松 浦 忠 義 市原市辰巳台東4丁目4
 ⑲ 出 願 人 大日本インキ化学工業 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
 株式会社
 ⑳ 代 理 人 弁理士 高橋 勝利

明 細 書

1. 発明の名称

鋳物鋳型用自硬性結合剤組成物

2. 特許請求の範囲

反応用触媒としてアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属系化合物を用い、フェノール類とアルデヒド類とを1:1.15~1.65なるモル比で用い、しかも得られる生成樹脂初期縮合物を基準として3~15重量%のビスフェノールFをも用いて変性せしめて得られるビスフェノールF変性の酸硬化型フェノール・アルデヒド系樹脂初期縮合物を必須の成分として含んで成り、かつ不揮発分が55~85重量%で、25℃における粘度が150センチポイズ以下なる鋳物鋳型用自硬性結合剤組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は新規にして有用なる鋳物鋳型用自硬性結合剤組成物に関し、さらに詳細には、ビスフェノールFで変性された特定の酸硬化型フェノール・アルデヒド系樹脂初期縮合物を必須の成分として含んで成る、高強度の自硬性結合剤組成物に関する。

鋳造物ないしは鋳型品をつくるさいに用いられる鋳型は鋳物砂を主材とする骨材物質に所望量の結合剤を混合させ、次いでそれを硬化せしめることによって得られる。

ところで、かかる結合剤の一般的な要求性能として、まず高強度のものであることが挙げられるのは言うまでもない。

高強度を有するものでさえあれば、作業上に多少のバラツキがあったとしても、安定して目的に合致した鋳型が得られるし、結合剤の使用量をも低減させることができるから経済的でさえある。

こうした鋳型などの高強度化を達成するには、結合剤に対して砂への濡れ性をよくするべき措置が講じられ、それが肝要なことであるが、そのためには、できるだけ初期の縮合物であって、かつ低粘度物であるべきことが必要である。

しかしながら、初期縮合物というものは概して遊離ホルマリン量が多かったり、遊離フェノールの含有率も高かったりして、高強度のものでありながら臭気が強すぎて、作業環境上、好ましいものとは言えず、おのずと二律相反の関係にあるこうした強度と臭気などのバランスをはかるべく、結合剤樹脂を設計せざるを得ないのが一般的である。

ところが、こうした強度と臭気などのバランスが完全にとれた結合剤は、目下の処、見出されていないというのが現状である。

しかるに、本発明者は当該低臭性能と強度性能とのバランス化の上において設計され、通常市販されている酸硬化型自硬性フェノール樹脂結合剤の強度性能をさらに向上せしめるべく鋭意検討を進めた結果、ビスフェノールFで変性されたこの種のフェノール樹脂結合剤が鋳物鋳型の大幅な強度向上化を果し得ることを見出して、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明は必須の成分として、アルカリ金属および/またはアルカリ土類金属系化合物触媒の存在下にフェノール類とホルムアルデヒド類とを1:1.15~1.65なるモル比で用い、しかも得られる生成樹脂初期縮合物を基準として3~15重量%のビスフェノールFをも用いて変性せしめて得られるビスフェノールF変性の酸硬化型フェノール・アルデヒド系樹脂初期縮合物を含んで成り、かつ不揮発分が55~85重量%で、25℃における粘度が150センチポイズ(cps)以下なる鋳物鋳型用自硬性結合剤組成物を提供するものであり、ほぼ通常の自硬性結合剤用の樹脂設計に従ったレゾール型フェノール系樹脂初期縮合物を本発明の対象とし、当該樹脂初期縮合物をビスフェノールFという特定の二核体化合物で変性せしめることによって、得られる目的結合剤組成物の不揮発分(NV)および粘度が上記された如き特定の範囲内にある酸硬化に

- 3 -

成分たる、ビスフェノール変性の酸硬化型フェノール・ホルムアルデヒド系樹脂初期縮合物を調製するには、次の如き種々の方法が考えられる。

すなわち、①初期反応開始時にビスフェノールFをも同時に加えて常法に従って各原料を反応せしめる方法、②常法に従って反応を進め、反応途中からビスフェノールFを加え、部分的に反応せしめる方法や、③常法に従って反応を進めたのち、反応終点においてビスフェノールFを加え、殆ど反応させないという方法などがある。

これらのうち、上記③なる方法による場合は実質的に反応が進行していないので、単に混合されているにすぎない程度のものであるが、変性効果も大きく、しかも反応制御も簡単である処から、最も好ましいのは上記③なる方法であると云える。

かかるビスフェノールFの変性は、得られる結合剤生成物、つまりビスフェノールF変性の酸硬化型フェノール・ホルムアルデヒド系樹脂初期縮合物を基準として3~15重量%、好ましくは5~10重量%なる範囲内が適当である。

かかる変性のために用いられるビスフェノールFの使用量が3重量%未満である場合には、変性の効果が顕著ではなくなるし、逆に15重量%を超える場合には、単なる夾

- 5 -

通した、強度性能と低臭性能とのバランスがとれ、しかも強度が一段と高められた結合剤組成物を提供するものである。

ここにおいて、まず、フェノール類とアルデヒド類とのモル比は、通常1:1.15~1:1.65なる範囲内であり、好ましくは1:1.30~1:1.55なる範囲内である。

フェノール類としてはフェノールが最も好ましいが、レゾルシン、キシレノールまたはクレゾールの如き他のフェノール類で一部置き換えてもよいし、アルデヒド類としてはホルムアルデヒドが最も好ましいが、アセトアルデヒドまたはグリオキザールの如き他のアルデヒド類で一部置き換えてもよいことは勿論である。

次に、前記した反応用触媒としてはナトリウムもしくはカリウムなどのアルカリ金属、またはカルシウムもしくはバリウムなどのアルカリ土類金属のそれぞれの酸化物、水酸化物ないしは弱酸塩などが挙げられ、これらは1種または2種以上の混合物として用いられるし、これらアルカリ金属とアルカリ土類金属との両系にまたがる化合物であってもよいことは勿論である。

そして、これらの反応触媒は反応の終了後に中和されて失効(失活)されるのが一般的である。

以上のような各原料を用いて本発明組成物の必須結合剤

- 4 -

雑物として作用するためか、効果は経時的に減少し易くなるので、いずれも好ましくない。

このようにして得られるビスフェノール変性の酸硬化型フェノール・ホルムアルデヒド系樹脂初期縮合物の不揮発分としては55~75重量%なる範囲内が適当であり、また当該縮合物の25℃における粘度としては150cps以下が適当である。

かくして得られる本発明組成物は、いわば酸硬化型フェノール・ホルムアルデヒド系樹脂初期縮合物と未反応のビスフェノールFとの混合物であり、これらの両成分の相乗効果によって前述した如き本発明の目的が達成されるが、本発明組成物にはキシレンスルホン酸もしくはベンゼンスルホン酸の如き有機酸または硫酸の如き無機酸のような酸硬化剤などを含めることができる。

本発明組成物は鋳鋼、鋳鉄、ラクトイル鋳鉄やアルミニウムまたは銅などの各種合金用の鋳物鋳型の調製に用いられる。

次に、本発明を実施例および比較例により具体的に説明するが、以下において部および%は特に断りのない限り、すべて重量基準であるものとする。

実施例1

フェノールの470部、ビスフェノールFの116部お

- 6 -

および4.2%ホルマリンの5.3.6部を、温度計、冷却器および攪拌機を備えたフラスコに仕込み、反応用触媒として4.8%水酸化カリウム水溶液の2.3.5部を加え、1時間かけて80℃に昇温させ、同温度における水希釈能(水トランス)が50.0%に達するまで反応せしめて直ちに冷却し、次いで7.0%パラトルエンスルホン酸水溶液でpHが6.5~7.0となるように中和し、しかるのち真空蒸留せしめて、NVが6.8.5%で、粘度が1.10 cpsなる、ビスフェノールF変性のフェノール・ホルムアルデヒド樹脂初期縮合物溶液を得た。

この樹脂初期縮合物のビスフェノールF変性率は10%であり、当該縮合物の水希釈能は100%であり、かつ遊離ホルマリン分は0.3%であった。

実施例2

フェノールの4.7.0部および4.2%ホルマリンの5.3.6部を温度計、冷却器および攪拌機付きフラスコに仕込み、4.8%水酸化カリウム水溶液の2.3.5部を加え、1時間を要して徐々に80℃まで昇温させ、同温度における水希釈能が30.0%になるまで反応せしめて直ちに冷却し、次いで7.0%パラトルエンスルホン酸水溶液でpHを6.5~7.0となるよう中和し、しかるのち真空蒸留せしめた。

次いで得られた酸硬化型ビスフェノール・ホルムアルデ

- 7 -

かくして得られた樹脂液の性状値はNVが70.0%、粘度が7.5 cps、遊離ホルマリン分は0.2%で、かつ水希釈能が180%であった。

比較例1

ビスフェノールFの使用を一切欠如し、80℃における水希釈能を29.0%とし、かつ7.0%パラトルエンスルホン酸によりpH7.0に中和させるように変更した以外は、実施例1と同様にして対照用の樹脂組成物を得た。

かくして得られた樹脂組成物はNVが70.0%で、かつ粘度が1.20 cpsなる樹脂液であり、またこの樹脂の遊離ホルマリン分は0.6%で、かつ水希釈能は200%であった。

比較例2

ビスフェノールFを混合せしめる工程を全く欠如した以外は、実施例3と同様にして、未変性の酸硬化型フェノール・ホルムアルデヒド系樹脂初期縮合物を得た。

この対照用樹脂液のNVは6.9.1%、粘度は1.10 cps、遊離ホルマリン分は0.5%で、かつ水希釈能は220%であった。

以上の各実施例および比較例で得られたそれぞれの樹脂組成物についての性能評価を、鋳物鋳型用酸硬化型自硬性

- 9 -

ヒド系樹脂初期縮合物に、メタノールで70%濃度となるように溶解させたビスフェノールF溶液を、この樹脂初期縮合物を基準として固形分換算で10%となる割合で混合せしめて樹脂液となした。

ここに得られた樹脂液、つまりビスフェノールF変性の酸硬化型フェノール・ホルムアルデヒド系樹脂初期縮合物溶液の性状値はNVが6.8.0%、粘度が8.0 cps、遊離ホルマリン分が0.3%であり、かつ水希釈能は100%であった。

実施例3

フェノールの4.7.0部および4.2%ホルマリンの4.8.2部を、温度計、冷却器および攪拌機を付したフラスコに仕込み、水酸化バリウムの1.8.8部を加え、1時間に亘って徐々に80℃まで昇温させ、次いで同温度での水希釈能が30.0%となるまで反応せしめ、しかるのち冷却し、7.0%パラトルエンスルホン酸水溶液でpHを6.5~7.0となるように中和せしめ、次いで真空蒸留せしめて酸硬化型フェノール・ホルムアルデヒド系樹脂初期縮合物溶液を得た。

しかるのち、この樹脂液に対して固形分換算で10%なる割合の、メタノールで70%濃度となるように溶解されたビスフェノールF溶液を混合せしめて樹脂液、つまり本発明組成物を得た。

- 8 -

結合剤としての適性をみるために、次のような方法で比較検討した処を、第1表にまとめて示す。

すなわち、90 cp_nなる小型多腕式ミキサーにブリーマントル新砂の300.0部を入れ、酸硬化剤として8.0%パラトルエンスルホン酸メタノール溶液の9.6部(5.0%対樹脂)を加えて4.5秒間混練せしめ、次いでそれぞれの樹脂組成物の2.4部(0.8%対砂)を加えて更に4.5秒間混練せしめ、直ちに直径が50 mmで高さが50 mmなるポリ塩化ビニール製の割型に各別に手だめにて型だめして造型せしめ、かかる型だめから0.5時間後、1.0時間後、3.0時間後、5.0時間後および2.4時間後において、それぞれ測定直前に脱型させて測定したのが常態における圧縮強度であり、また上掲の如く各樹脂組成物を各別に混練したのち10分間放置してから手だめにて造型せしめ、かかる手だめから2.4時間後に脱型させて測定したのが可使強度である。

- 10 -

第 1 表

		実 施 例			比 較 例	
		1	2	3	1	2
常 態 圧 縮 強 度 (kg/cm ²)	0.5時間後	12.1	13.8	14.6	5.9	7.3
	1.0 "	18.9	20.5	22.4	12.1	16.3
	3.0 "	22.5	23.7	24.0	16.7	20.2
	5.0 "	29.5	32.1	34.5	23.4	26.5
	24 "	40.5	42.3	44.1	34.0	36.1
可 使 強 度 (kg/cm ²)		10.8	9.6	8.9	7.9	7.0

註) 砂温放置条件: 20℃×20℃×65%R. H.

これらの結果からも明らかなように、本発明の組成物は従来の無変性フェノール・ホルムアルデヒド系樹脂に比して、自硬性鋳型用結合剤に適用した場合に、初期強度（立ち上り強度）が良好で、つまり初期における強度が顕著で、しかも最終強度（24時間後の強度）が非常に高く、加えて作業性にすぐれた結合剤であることが知れる。

代理人 弁理士 高 橋 勝 利

<p>86-040193/05 A81 M22 DNIN 07.06.84 DAINIPPON INK CHEM KK *J6 0261-639-A 07.06.84-JP-115597 (24.12.85) B22c-1/22 C08g-8/8 Self curing binder compsn. for casting mould - comprising precondensate of acid curing modified phenol-aldehyde resin and bisphenol -C86-017193</p>	<p>A(5-C3A, 12-A2) M(22-A3)</p>
<p>The binder compsn. comprises, precondensates of acid- setting (curing) phenol aldehyde resin, and 55-85wt.% non- volatile contents, and the viscosity at 25°C is under 150 centipoise. The precondensates are of modified bisphenol obtd. using alkali metal and/or alkali earth metal cpds. as catalyst, phenol- and aldehyde-cpd. with a ratio of 1:1.15 to 1.65, and 3-15wt.% bisphenol based on resin precondensate to be produced.</p>	<p>EXAMPLE 470 parts phenol, 116 parts bisphenol, and 536 parts of 42% formalin were charged to a flask and 23.5 parts of 48% KOH was added as a catalyst. The temp. was raised to 80°C over 1 hr., reaction taking place to reach water dilution capacity (water tolerance) of 500% at the same temp. The mixt. was immediately cooled, then neutralised to 6.5-7.0 pH using 70% paratoluenesulphonic acid aq. soln., and submitted to distillation to obtn. bisphenol F modified phenolformaldehyde resin precondensate soln. of 68.5% NV, and 110 cps viscosity. The resin precondensate had modification ratio of bisphenol F of 10%, water tolerance of 100%, and free formalin content of 0.3%. (4ppw93RBHDwgNo0/0)</p>
<p>USE/ADVANTAGE The compsn. has high initial strength, i.e. high strength at first stage, and also high final strength (after 24 hrs.), and has excellent workability without developing odours resulting from free phenol as compared to those conventional non-modified phenol formaldehyde resins.</p>	<p>J60261639-A</p>